

УДК 541.64:536.7:542.952

**К.Т. Шахмурзова, Ж.И. Курданова, С.Ю. Хаширова, А.А. Беев, М.Х. Лигидов,
С.И. Пахомов, А.К. Микитаев**

ПОЛИЭФИРКЕТОНЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ*

(Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова)

Шахмурзова Камила Тимуровна – аспирант кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений КБГУ.
Область научных интересов: новые полимерные материалы: синтез и свойства, полимерные композиционные материалы.
E-mail: shahmurzova.kamila@yandex.ru

Курданова Жанна Иналовна – мл. науч. сотр. УНИИД КБГУ.
Область научных интересов: полимерные композиционные материалы, изучение структуры и физико-механических свойств полимерных композитов.
E-mail: sannio7@mail.ru

Хаширова Светлана Юрьевна – проф., д.х.н., зав. кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений КБГУ.
Область научных интересов: модификация и стабилизация полимерных материалов, синтез новых полимерных материалов.
E-mail: new_kompozit@mail.ru

Беев Ауес Ахмедович – проф., д.х.н., преподаватель кафедры химии КБГАУ.
Область научных интересов: исследование физико-химических процессов синтеза и создание новых мономерных, олигомерных, полимерных соединений и композиционных материалов на их основе с повышенными эксплуатационными характеристиками.
E-mail: difenol@mail.ru

Лигидов Мухамед Хусенович – проф., д.х.н., декан химического факультета КБГУ.
Область научных интересов: исследование физико-химических процессов синтеза и создание новых полимерных материалов, модификация и стабилизация полимерных материалов.
E-mail: ligidov1953@mail.ru

Пахомов Сергей Иванович – проф., д.х.н., сотрудник Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ».
E-mail: pakhomov@mon.gov.ru

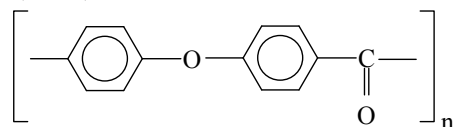
Микитаев Абдулах Касбулатович – проф., д.х.н., заслуженный деятель науки РФ.
Область научных интересов: фундаментальные проблемы химии высокомолекулярных соединений, новые полимерные материалы: синтез и свойства.
E-mail: mikitaev@mail.ru

Проанализировано влияние условий синтеза на структуру и свойства получаемых полиэфиркетонов. Обозначены области применения полиэфиркетонов и направления совершенствования методик синтеза.

Ключевые слова: синтез, полимеры, полиэфиркетоны

ВВЕДЕНИЕ

Среди синтетических полимеров в последние годы большое внимание уделяется полиэфиркетонам (ПЭК):



Несмотря на их высокую стоимость и сложность переработки, ПЭК обладают уникальным комплексом эксплуатационных свойств: это

деформационная теплостойкость, химическая, радиационная стойкость, термостойкость, огнестойкость, низкое водопоглощение, стойкость к пиролизу, сверхвысокая прочность и жесткость, термостабильность (до 350 °С). Благодаря высоким физико-механическим характеристикам [1] ПЭК нашли широкое применение в различных областях промышленности и производятся в промышленном масштабе в некоторых странах [2,3].

В настоящее время основными производителями полиэфиркетонов являются Victrex Europe GmbH (Германия), Dequssa AG (Германия), Victrex USA Inc (США), Victrex plc (Великобритания), Victrex PEEK (Япония) и Julin Univtrsat (Китай).

* Обзорная статья

К началу 21 века около половины мирового производства полиэфиркетонов приходилось на Европу, около 30% – на США и порядка 20% – на Китай и частично Индию[4]. К сожалению, до настоящего времени в нашей стране нет производства полиэфиркетонов.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ И ИХ СВОЙСТВА

Полиэфиркетоны могут быть получены ацилированием по реакции Фриделя-Крафтса с использованием кислот Льюиса (метод I), реакцией ароматического нуклеофильного полинитрозамещения [5-10] (метод II) или реакцией нуклеофильного замещения активированных дигалогенсодержащих соединений и бисфенолятов щелочных металлов (метод III) [11,12].

Поликонденсацией по методу I в присутствии катализатора $AlCl_3$ [13] можно получить ПЭК на основе 4,4'-дихлорангидрида дифенилосиддикарбоновой кислоты и 4-феноксibenzoилхлорида. Также по реакции Фриделя-Крафтса можно получить сополиэфиры ПЭК на основе дифенилового эфира и ароматических дикарбоновых кислот [14]. В работе [15] описан синтез ПЭК поликонденсацией 4-феноксibenzoилхлорида с хлорангидридами изо- и терефталевых кислот, 4,4'-дикарбоксидифенилфталида и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида в среде нитробензола.

Синтез ПЭК реакцией ароматического нуклеофильного полинитрозамещения ароматических динитропроизводных хлорала, в частности 1,1-дихлор-2-ди-(4-нитрофенил)этилена и 4,4-динитробензофенона с ароматическими бисфенола-

ми, представлен в работе (схема 1) [16]. Условия синтеза и некоторые характеристики синтезированного ПЭК приведены в табл. 1.

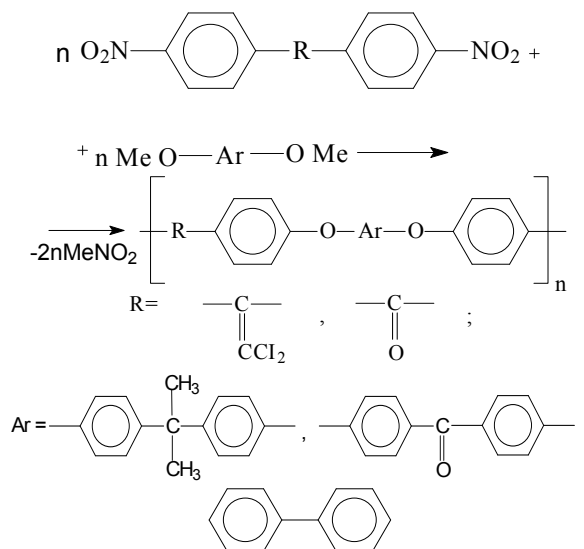


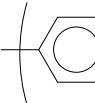
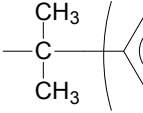
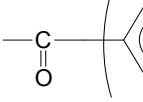
Схема 1
Scheme 1

Полученные таким способом полиэфиры и полиэфиркетоны представляют интерес в качестве конструкционных пластмасс и пленочных материалов, способных работать длительное время при 200 °С.

Большинство работ посвящено получению ПЭК путем поликонденсационного взаимодействия бисфенолятов с 4,4'-дигалогензамещенными производными бисфенона [17-43], например, с 4,4'-дифтор- или дихлордифенилкетон (схема 2).

Таблица 1

Условия синтеза и некоторые характеристики ПЭК на основе 4,4'- динитробензофенона (соотношение 4,4'- динитробензофенон:бисфенол - эквимольное)
Table 1. The synthesis conditions and some characteristics of PEK on the basis of 4,4 dinitrobenzophenone (ratio of 4,4'-dinitrobenzophenone: bisphenol - equimolar)

№ п/п	Бисфенол	Условия синтеза			$T_{\text{разм}},$ °C	$T_{10\%},$ °C	$\eta_{\text{пр}},$ дл/г	КИ	Содержание **, %	
		Растворитель	$T_{\text{реак}},$ °C	Время реакции, ч					С	Н
1		N-МП*	100	1	240-251	520	0,88	33,0	<u>83,00</u> 82,40	<u>5,01</u> 4,42
2					320-329	500	0,70	34,5	<u>83,08</u> 82,74	<u>6,12</u> 5,45
3					245-258	520	0,93	36,7	<u>80,14</u> 79,56	<u>3,97</u> 4,08

Примечание: *N-МП – N-метил-2-пирролидон, **в числителе найдено, в знаменателе вычислено

Notes: * N- MP – N-methyl-2-pyrrolidone, ** value in a numerator was found, value in a denominator was calculated

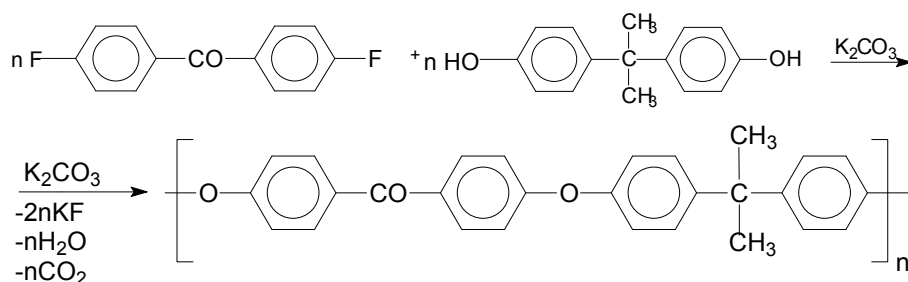


Схема 2
Scheme 2

Учитывая ценные свойства ПЭК, актуальной задачей является совершенствование синтеза и регулирование свойств полимера. Авторы [44] опубликовали методику синтеза ПЭК. Этими же авторами [45] опубликованы данные по влиянию условий поликонденсации на синтез полиариленэфиркетонов. Использование в поликонденсации карбоната калия в определенных условиях приводит к образованию небольших количеств гелефракций, что свидетельствует о протекании побочной реакции нуклеофильного замещения водорода в активированном ароматическом дигалогенпроизводном [46,47]. В связи с этим, авторы работы [45] для уменьшения вероятности образования гелефракций в процессе поликонденсации использовали смесь карбонатов натрия и калия в различных условиях. Таким образом, они выявили, что варьирование условий поликонденсации (тип фенолята, продолжительность и температура синтеза, тип растворителя, введение монофункционального реагента) позволяет регулировать молекулярную массу полимеров, а также снизить вероятность образования трехмерных структур (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2

Влияние состава смеси K_2CO_3 – Na_2CO_3 и температуры поликонденсации на $\eta_{\text{пр}}$ ПЭК, синтезированных в дифенилсульфоне

Table 2. The influence of the composition of K_2CO_3 – Na_2CO_3 mixture and temperature of polycondensation on $\eta_{\text{пр}}$ of PEK synthesized in diphenyl sulfone

Молярное соотношение K_2CO_3 : Na_2CO_3	Значение $\eta_{\text{пр}}$ (дл/г) при температуре		
	280 °C	300 °C	320 °C
1,3 : 0	1,30	-	1,00
1,0 : 0,3	0,84	0,80	0,60
0,3 : 1,0	0,46	0,44	0,38
0 : 1,3	0,50	0,52	0,52

Примечание. Синтез проводили при ступенчатом подъеме температуры по следующему режиму: 200 °C – 0,5 ч, 230 °C – 0,5 ч, 250 °C – 0,8 ч, 280 °C – 3 ч (проведен отбор проб), 300 °C – 0,5 ч (проведен отбор проб), 320 °C – 1 ч [45]

Note. The synthesis was performed at a step temperature rise on the following mode: 200 °C – 0.5 h, 230 °C – 0.5 h, 250 °C – 0.8 h, 280 °C – 3 h (samples were collected), 300 °C – 0.5 h (samples were collected), 320 °C – 1 h [45]

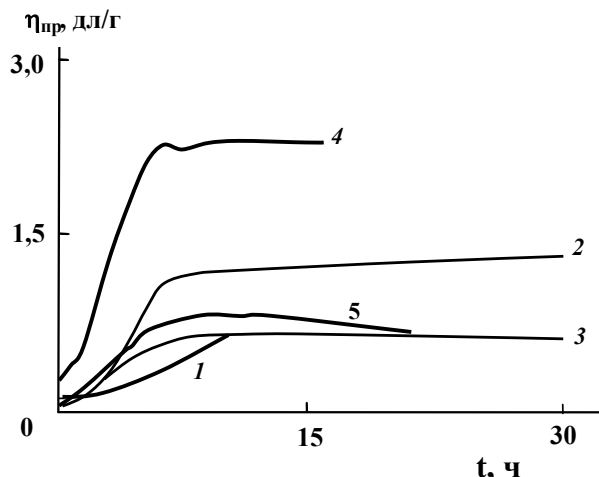
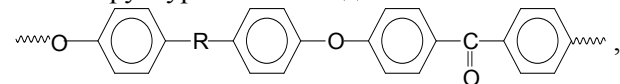


Рис. 1. Влияние продолжительности и температуры поликонденсации на $\eta_{\text{пр}}$ ПЭК, синтезированных в N,N,N',N'-тетраметилмочевине при 185 °C (1) и при 200 °C (2,3), а также в диметилацетамиде при 185 °C (4,5) [45]

Fig. 1. Effect of temperature and polycondensation time on η of PEK synthesized in N, N, N', N'-tetramethylurea at 185 °C (1) and at 200 °C (2,3) and dimethylacetamide at 185 °C (4,5) [45]

При введении в основную цепь ПЭК различных групп, можно получить обширный ассортимент полимерных материалов с широким спектром физико-механических свойств. На основе химического строения повторяющегося звена возможно рассчитать различные физические свойства данного класса полимеров [48,49]. Создана компьютерная программа для проведения таких расчетов [50,51].

В работе [52] представлен ряд синтезированных ПЭК с различными группировками между ароматическими ядрами в основной цепи полимера, что позволяет выявить влияние этих группировок на свойства ПЭК, поскольку остальная химическая структура остается одной и той же:



где

